

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 275 700 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.01.2003 Patentblatt 2003/03

(51) Int Cl.7: C09B 62/085, C09B 62/51,
D06P 3/24, D06P 1/38

(21) Anmeldenummer: 02405560.0

(22) Anmeldetag: 04.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

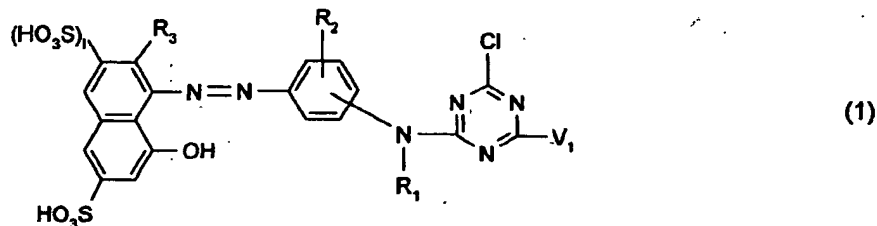
(30) Priorität: 12.07.2001 CH 127901
30.10.2001 CH 198701

(71) Anmelder: Clba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

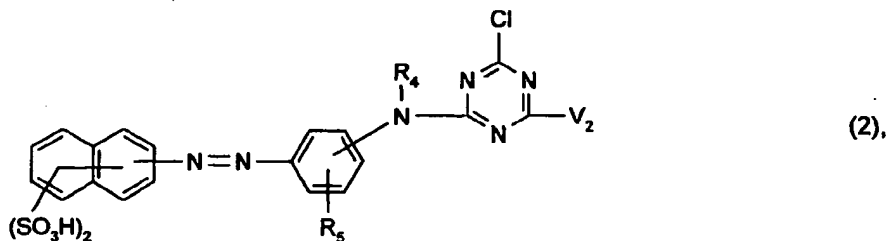
(72) Erfinder:
• Schmiedl, Jürgen
79585 Steinen (DE)
• Koch, Klaus
4132 Muttenz (CH)
• Mundle, Wolfgang
79576 Weil am Rhein (DE)
• Grüner, Franz
79650 Schopfheim (DE)

(54) Verfahren zum Trichromie-Färben oder -Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien

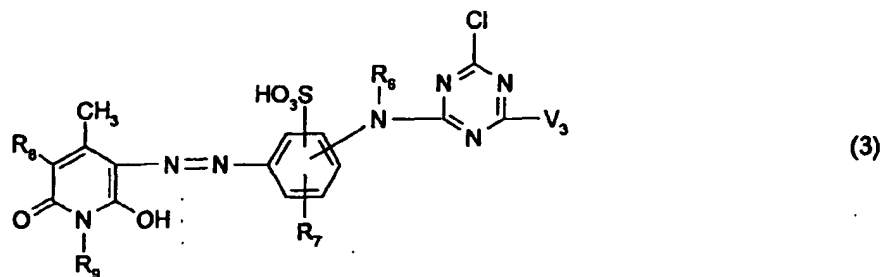
(57) Verfahren zum Trichromie-Färben oder Bedrucken von synthetischem Polyamidfasermaterial, worin man mindestens einen rotfärbenden Reaktivfarbstoff der Formel



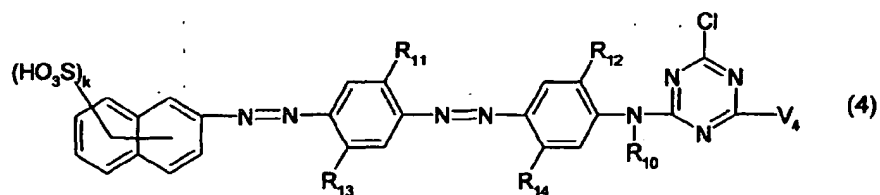
zusammen mit mindestens einem der gelb- oder orangefärbenden Reaktivfarbstoffe der Formeln



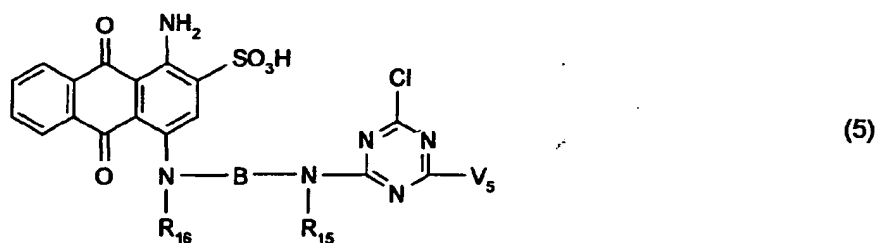
EP 1 275 700 A2



und



und mindestens einem blaufärbenden Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin
 die Variablen die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 zeichnet sich durch einen gleichmässigen Farbaufbau und eine sehr gute Kombinierbarkeit aus.

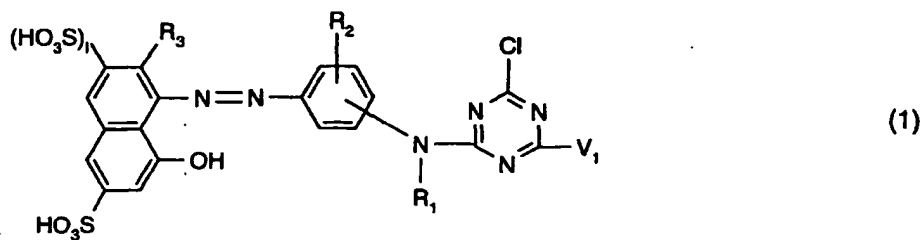
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trichromie-Färben oder -Bedrucken sowie die zu diesem Zweck besonders geeigneten, rotfärbenden Reaktivfarbstoffe.

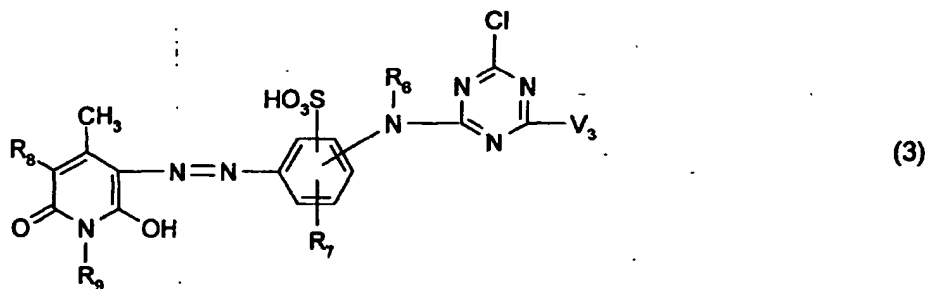
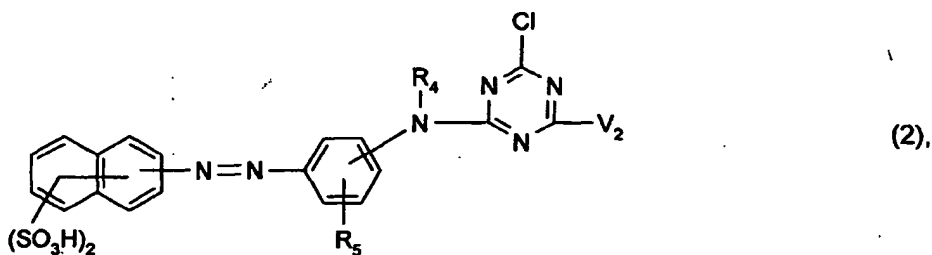
[0002] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, beispielsweise Teppichgeweben, mit zur Kombination nach dem Trichromie-Prinzip geeigneten Reaktivfarbstoffen zu finden.

[0003] Es wurde nun gefunden, dass man diese Aufgabe erfindungsgemäss durch das nachfolgend beschriebene Verfahren lösen kann. Die so erhaltenen Färbungen genügen den gestellten Aufgaben in besonderer Weise. Insbesondere zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch einen gleichmässigen Farbaufbau bei gleichzeitiger Nuancenkonstanz in verschiedenen Konzentrationen und eine gute Kombinierbarkeit aus, und weisen eine gute Faseregalität und keinen Dichroismus auf.

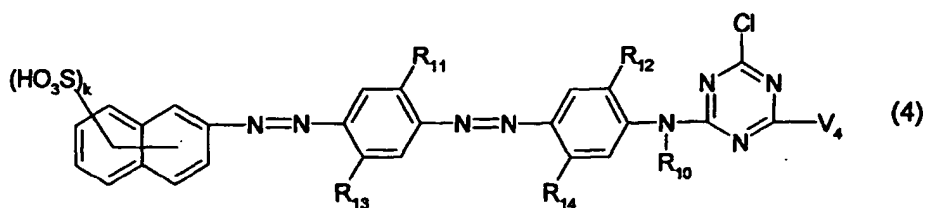
[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Trichromie-Färben oder Bedrucken von synthetischem Polyamidfasermaterial, worin man mindestens einen rotfärbenden Reaktivfarbstoff der Formel



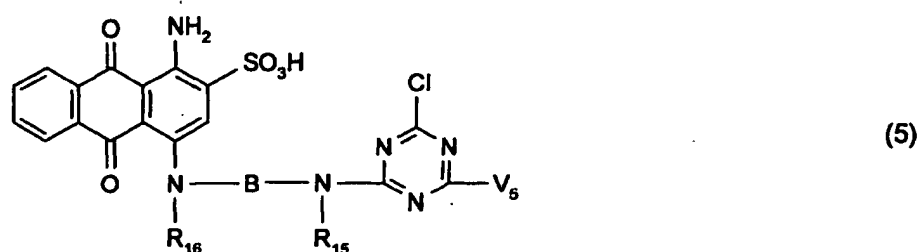
zusammen mit mindestens einem der gelb- oder orangefärbenden Reaktivfarbstoffe der Formeln



und



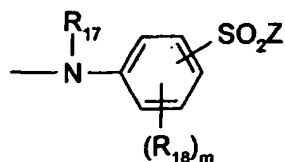
10 und mindestens einem blaufärbenden Reaktivfarbstoff der Formel



25 verwendet, worin

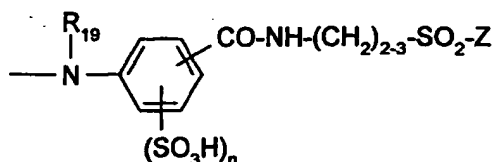
30 R_1 , R_4 , R_6 , R_{10} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,
 R_2 , R_5 , R_7 , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfamoyl, Halogen, Sulfo oder Carboxy sind,
 R_3 Amino oder N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino ist,
 R_8 für Wasserstoff, Sulfomethyl, Carbamoyl oder Cyano steht,
 R_9 C_1 - C_4 -Alkyl ist,
 R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy sind,
 B ein C_2 - C_6 -Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy oder Sulfato substituiert ist, oder ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Cyclohexylenrest oder Methylen-cyclohexylenrest, oder ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylen oder Methylenphenylen-methylenrest ist,
 l die Zahl 0 oder 1 bedeutet,
 k die Zahl 1, 2 oder 3 ist, und
 V_1 für einen Rest der Formel





(6c)

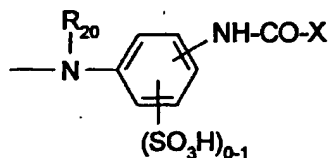
oder



(6d)

steht, worin

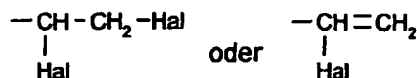
R_{17} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl bedeuten,
 R_{18} $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen oder Sulfo ist,
 Z der Rest -CH=CH_2 oder $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Y}$ und Y eine Abgangsgruppe bedeutet,
 m die Zahl 0, 1 oder 2 ist,
 n für die Zahl 0 oder 1 steht, und
 $\text{V}_2, \text{V}_3, \text{V}_4$ und V_5 unabhängig voneinander für einen Rest der oben angegebenen Formel (6a), (6b), (6c) oder (6d) oder für einen Rest der Formel



(6e)

stehen, worin

R_{20} Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl bedeutet, und
 X der Rest



und Hal Brom oder Chlor ist, mit der Massgabe, dass

der Farbstoff der Formel (1) zwei Sulfogruppen enthält.

[0005] Die Reste $\text{R}_1, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_{10}, \text{R}_{15}, \text{R}_{16}, \text{R}_{17}, \text{R}_{19}$ und R_{20} sind als Alkylreste geradkettig oder verzweigt. Die Alkylreste können durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy weitersubstituiert sein. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, sowie die entsprechenden durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituierten Reste genannt. Als Substituenten sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato,

insbesondere Hydroxy oder Sulfato und ganz besonders Hydroxy bevorzugt.

[0006] Gemäss einer interessanten Ausführungsform bedeutet einer der Reste R_{15} und R_{16} durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, und der andere der Reste R_{15} und R_{16} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, falls B ein C_2 - C_6 -Alkylrest bedeutet, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy oder Sulfato substituiert ist.

[0007] Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen für R_2 , R_5 , R_7 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{18} unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

[0008] R_9 als C_1 - C_4 -Alkyl ist z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Ethyl.

[0009] Als C_1 - C_4 -Alkoxy kommen für R_2 , R_5 , R_7 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{18} unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

[0010] Als C_2 - C_4 -Alkanoylamino kommen für R_2 , R_5 , R_7 , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander z.B. Acetylamino oder Propionylamino und insbesondere Acetylamino, in Betracht.

[0011] Als Halogen kommen für R_2 , R_5 , R_7 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{18} unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

[0012] Als N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino kommen für R_3 z.B. Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, n-Butylamino, N,N-Dimethylamino oder N,N-Diethylamino, vorzugsweise Methylamino, Ethylamino, N,N-Dimethylamino oder N,N-Diethylamino und insbesondere Methylamino, Ethylamino oder N,N-Dimethylamino, in Betracht.

[0013] Für B als gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Cyclohexylenrest oder Methylen-cyclohexylenrest, oder gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierten Phenylen oder Methylen-phenylen-methylenrest kommen als C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Halogen z.B. die oben für R_2 , R_5 , R_7 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{18} angegebenen Reste mit den angegebenen Bevorzugungen in Betracht.

[0014] Bei der Abgangsgruppe Y handelt es sich z.B. um -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂- C_1 - C_4 -Alkyl oder -OSO₂-N(C_1 - C_4 -Alkyl)₂. Bevorzugt ist Y eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl, -OSO₃H oder -OCO-CH₃ und besonders bevorzugt -Cl oder -OSO₃H.

[0015] Bevorzugt sind R_1 , R_4 , R_6 , R_{10} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

[0016] Besonders bevorzugt bedeuten R_1 , R_4 , R_6 , R_{10} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} und R_{20} Wasserstoff.

[0017] Bevorzugt bedeuten R_2 , R_5 , R_7 , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfo oder Carboxy, insbesondere Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder Sulfo, und R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo, insbesondere Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy.

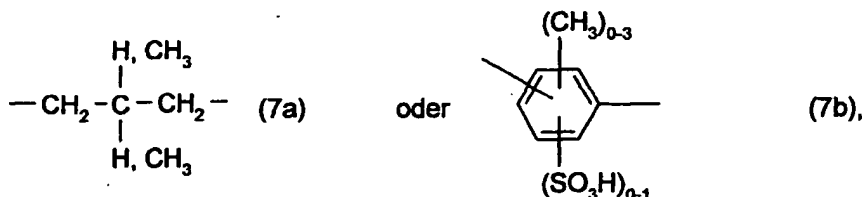
[0018] Besonders bevorzugt sind R_2 Sulfo, R_5 Ureido oder C_2 - C_4 -Alkanoylamino, insbesondere Ureido, und R_7 , R_{11} , R_{12} , R_{13} und R_{14} Wasserstoff.

[0019] Bevorzugt bedeutet R_3 Amino.

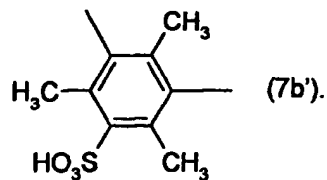
[0020] R_8 steht bevorzugt für Wasserstoff, Sulfomethyl oder Carbamoyl, insbesondere für Wasserstoff oder Sulfomethyl und ganz besonders für Wasserstoff.

[0021] Bevorzugt steht B für einen C_2 - C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Methylen-cyclohexylenrest oder einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierten Phenylen oder Methylen-phenylen-methylenrest.

[0022] Besonders bevorzugt ist B ein Rest der Formel



insbesondere der Formel



10 [0023] R_{18} steht bevorzugt für Methyl, Methoxy oder Sulfo, insbesondere für Methyl oder Methoxy.

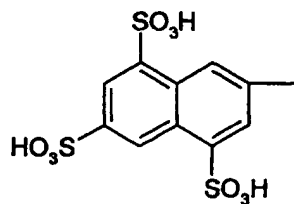
[0024] Bevorzugt bedeutet Z den Rest $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

[0025] Bevorzugt stehen V_1 , V_2 , V_3 , V_4 und V_5 unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (6c) oder (6d), worin R_{17} , R_{18} , R_{19} , Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

15 [0026] Bevorzugt steht l für die Zahl 0.

[0027] Bevorzugt steht k für die Zahl 2 oder 3, insbesondere 3.

[0028] Als Naphthylrest im Farbstoff der Formel (4) eignet sich bevorzugt ein Rest der Formel



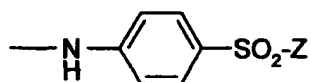
(8).

30 m ist bevorzugt die Zahl 0.

n bedeutet bevorzugt die Zahl 0.

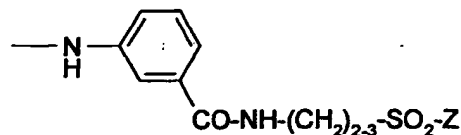
Hal ist bevorzugt Brom.

35 [0029] Der Rest der Formel (6c) ist vorzugsweise ein Rest der Formel



45 worin Z die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

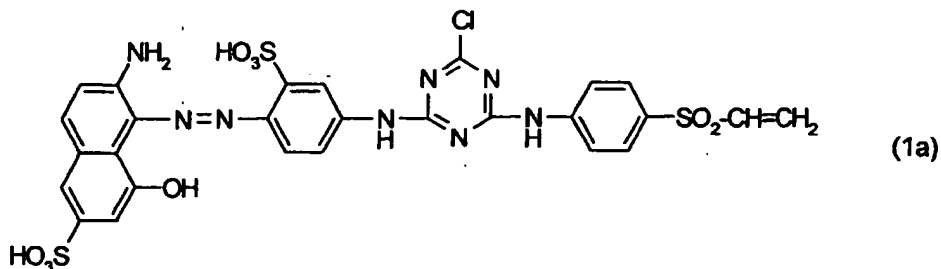
[0030] Der Rest der Formel (6d) ist vorzugsweise ein Rest der Formel



worin Z die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat.

[0031] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (1) R_1 Wasserstoff, R_2 Sulfo, R_3 Amino, l die Zahl 0 und V_1 einen Rest der Formel (6c) bedeuten, worin R_{17} Wasserstoff, Z Vinyl und m die Zahl 0 sind.

[0032] Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, worin der Reaktivfarbstoff der Formel (1) ein Reaktivfarbstoff



ist.

[0033] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (2) R_4 Wasserstoff, R_5 Ureido und V_2 einen Rest der Formel (6c) bedeuten, worin R_{17} Wasserstoff, Z Vinyl und m die Zahl 0 sind.

[0034] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (3) R_6 , R_7 und R_8 Wasserstoff, R_9 Ethyl und V_3 einen Rest der Formel (6c) bedeuten, worin R_{17} Wasserstoff, Z Vinyl und m die Zahl 0 sind.

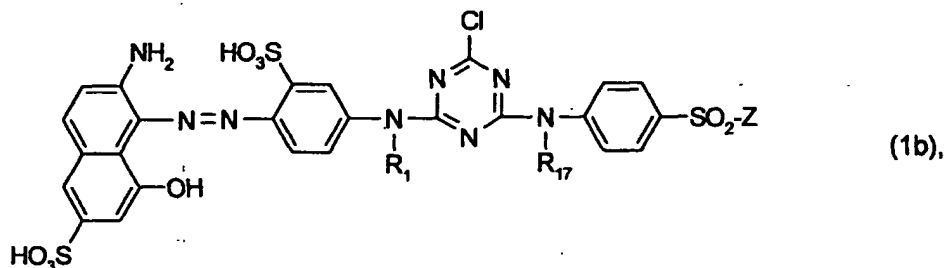
[0035] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (4) R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} und R_{14} Wasserstoff, V_4 einen Rest der Formel (6d), worin R_{19} Wasserstoff, Z Vinyl und n die Zahl 0 ist, und k die Zahl 3 bedeuten.

[0036] Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren, worin im Reaktivfarbstoff der Formel (5) R_{15} und R_{16} Wasserstoff, B einen Rest der oben genannten Formel (7a) oder (7b), vorzugsweise der Formel (7b), und V_5 einen Rest der Formel (6d) bedeuten, worin R_{19} Wasserstoff, Z Vinyl und n die Zahl 0 sind.

[0037] Als gelb- oder orangefärbender Reaktivfarbstoff eignet sich für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt ein Farbstoff der Formel (3) oder (4), insbesondere der Formel (4), worin die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

[0038] Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

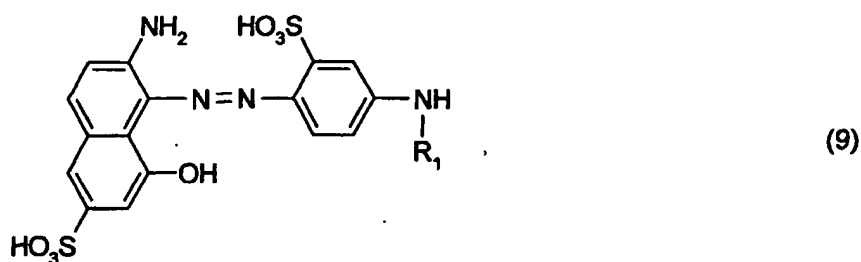
[0039] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner die neuen Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

R_1 , R_{17} und Z die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

[0040] Der Reaktivfarbstoff der Formel (1b) wird erhalten indem man z.B. die Verbindungen der Formeln



und



worin

R₁, R₁₇ und Y die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben und Y insbesondere für Sulfato steht, mit Cyanurchlorid umgesetzt und gegebenenfalls eine Eliminierungsreaktion anschliesst.

[0041] Da die einzelnen oben angegebenen Verfahrensschritte in unterschiedlicher Reihenfolge, gegebenenfalls auch gleichzeitig, ausgeführt werden können, sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich. Im allgemeinen führt man die Umsetzung schrittweise durch, wobei sich die Reihenfolge der einfachen Reaktionen zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten vorteilhafterweise nach den besonderen Bedingungen richtet. So wird z.B. eine Verbindung der Formel (9) mit Cyanurchlorid umgesetzt und das erhaltene Produkt anschliessend mit einer Verbindung der Formel (10) kondensiert. Vorzugsweise wird eine Verbindung Formel (10) mit Cyanurchlorid umgesetzt und das erhaltene Produkt anschliessend mit einer Verbindung der Formel (9) kondensiert.

[0042] Die einzelnen Kondensationsreaktionen erfolgen z.B. gemäss an sich bekannter Verfahren, in der Regel in wässriger Lösung, bei einer Temperatur von z.B. 0 bis 50°C, insbesondere 0 bis 10°C, und einem pH-Wert von z.B. 3 bis 10, insbesondere 3 bis 7.

[0043] Ausserdem kann im Anschluss an die Synthese eine Eliminierungsreaktion ausgeführt werden. Beispielsweise kann man Reaktivfarbstoffe der Formel (1b), welche Sulfatoethylsulfonyleste enthalten, mit einer Base, wie z.B. Natriumhydroxid, behandeln, wobei die Sulfatoethylsulfonyleste in Vinylsulfonyleste übergehen.

[0044] Die Verbindungen der Formeln (9) und (10) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0045] Die in dem erfindungsgemässen Verfahren zum Trichromie-Färben oder -Bedrucken verwendeten Reaktivfarbstoffe sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1b) liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze vor.

[0046] Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins genannt.

[0047] Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Reaktivfarbstoffe sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1b) können weitere Zusätze wie z.B. Kochsalz oder Dextrin enthalten.

[0048] Das erfindungsgemässe Verfahren zum Trichromie-Färben oder -Bedrucken sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1b) können auf die üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren angewendet werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginate und Celluloseäther, enthalten.

[0049] Die Mengen, in denen die einzelnen Farbstoffe in den Färbebädern oder Druckpasten verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Färbegut bzw. die Druckpaste, als vorteilhaft erwiesen.

[0050] Bei Teppichgeweben sind Druckverfahren, wie z.B. der Displacementdruck oder das Spacedyeing von Bedeutung.

[0051] Bevorzugt ist das Färben, welches insbesondere nach dem Ausziehverfahren durchgeführt wird und beim Teppichfärben auch nach dem kontinuierlichen Verfahren erfolgen kann.

[0052] Vorzugsweise färbt man bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 5,5 und ganz besonders von 2,5 bis 4. Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. von 1:5 bis 1:50, vorzugsweise 1:5 bis 1:30. Vorzugsweise färbt man bei einer Temperatur von 80 bis 130°C, insbesondere 85 bis 120°C.

[0053] Zur Erhöhung der Nassechtheiten kann, zur Entfernung von allfällig nicht fixierten Farbstoffs, eine Nachbehandlung bei einem pH-Wert von z.B. 7 bis 12, insbesondere 7 bis 9, und einer Temperatur von z.B. 30 bis 100°C, insbesondere von 50 bis 80°C, durchgeführt werden. In vorteilhafter Weise kann bei intensiven Farbtönen, z.B. bei sehr tiefen Färbungen, insbesondere auf Fasermischungen, der nicht fixierte Farbstoff reduktiv, durch Zusatz eines Reduktionsmittels ins alkalische Nachbehandlungsbad, z.B. Hydrosulfit, wie beispielsweise Natriumhydrosulfit, entfernt werden. Die im Polyamidfasermaterial fixierten Anteile des Farbstoffs werden durch die Behandlung nicht angegriffen. Das Reduktionsmittel setzt man vorteilhaft in einer Menge von z.B. 0,1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Nachbehandlungsbades, zu.

[0054] Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Reaktivfarbstoffe sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1 b) zeichnen sich beim Trichromie-Färben oder -Bedrucken durch gleichmässigen Farbaufbau, gutes Aufzieh- und Fixierverhalten, gute Nuancenkonstanz auch in verschiedenen Konzentrationen, gute Echtheiten sowie insbesondere durch sehr gute Kombinierbarkeit aus.

[0055] Das erfindungsgemässe Trichromie-Verfahren sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1b) eignen sich zum Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien, wie z.B. Polyamid-6 (Poly-ε-caprolactam), Polyamid-6,6 (Polyhexamethylenadipinsäureamid), Polyamid-7, Polyamid-6,12 (Polyhexamethylen-dodecansäureamid), Polyamid-11 oder Polyamid-12, Copolyamiden mit Polyamid-6,6 oder Polyamid-6, wie z.B. Polymere aus Hexamethyldiamin, ε-Caprolactam und Adipinsäure und Polymere aus Adipinsäure, Hexamethyldiamin und Isophthalsäure oder aus Adipinsäure, Hexamethyldiamin und 2-Methylpentamethyldiamin oder 2-Ethyltetramethyldiamin, und sind ferner geeignet zum Färben oder Bedrucken von Mischgeweben oder -Garnen aus synthetischem Polyamid und Wolle.

[0056] Das erfindungsgemässe Verfahren sowie die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe eignen sich vorteilhaft auch zum Färben oder Bedrucken von Mikrofasern aus synthetischen Polyamiden. Unter Mikrofasern versteht man Fasermaterialien, die aus Fäden mit einer individuellen Fadenfeinheit unterhalb von 1 denier (1,1 dTex) aufgebaut sind. Solche Mikrofasern sind bekannt und werden üblicherweise durch Schmelzspinnen hergestellt.

[0057] Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel (1b) eignen sich auch zum Färben oder Bedrucken von natürlichen Polyamidfasermaterialien wie z.B. Wolle oder Seide, insbesondere von Wolle und waschmaschinenfest-ausgerüsteter Wolle.

[0058] Bevorzugt ist das Färben oder Bedrucken von synthetischen Polyamidfasermaterialien.

[0059] Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe oder Gewirke und in Form von Teppichen.

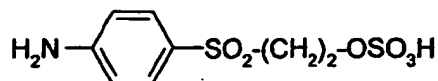
[0060] Es werden egale Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere guter Reib-, Nass-, Nassreib- und Lichtechtheit erhalten.

[0061] In den folgenden Beispielen stehen Teile für Gewichtsteile. Die Temperaturen sind Celsiusgrade. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Herstellungsbeispiel 1:

[0062]

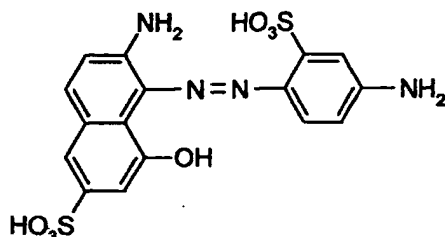
a) 7 Teile einer Verbindung, welche in Form der freien Säure der Formel



entspricht, werden in 100 Teilen Wasser verrührt, durch Zugabe von 0,35 Teilen $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ auf einen pH-Wert von 6 gestellt und auf eine Temperatur von 0°C abgekühlt. Zu der so erhaltenen Suspension lässt man

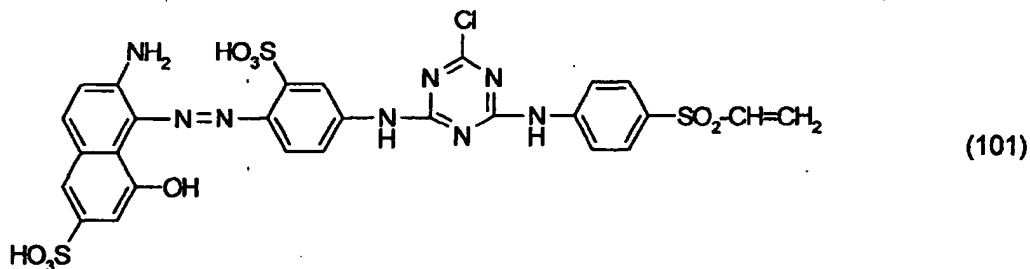
innerhalb von 10 bis 15 Minuten eine Lösung aus 4,85 Teilen Cyanurchlorid und 50 Teilen Aceton zutropfen, wobei der pH durch Zugabe wässriger Natriumhydroxidlösung bei einem Wert von 3 gehalten wird. Es wird eine Stunde bei einer Temperatur von 0 bis 2°C und einem pH-Wert von 3 nachgerührt. Nach Zugabe von Natriumchlorid wird eine weitere Stunde nachgerührt.

b) 7,5 Teile einer Verbindung, welche in Form der freien Säure der Formel



entspricht, werden in 100 Teilen Wasser und 11,1 Teilen 1-N Natriumhydroxidlösung bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 5,5 gelöst. Diese Lösung wird anschliessend innerhalb von 45 Minuten zu der gemäss a) erhaltenen Lösung getropft. Während der Zugabe wird der pH durch Zugabe wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung bei einem Wert von 5,8 bis 6 gehalten. Es wird 90 Minuten bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 5,8 bis 6 nachgerührt. Anschliessend wird der Farbstoff abfiltriert, mit 10%-iger, wässriger Natriumchloridlösung nachgewaschen und bei einer Temperatur von 30 bis 35°C getrocknet.

c) Zur Überführung des gemäss b) erhaltenen Farbstoffs in die Vinylsulfonform wird eine wässrige Lösung dieses Farbstoffs mit Trinatriumphosphat auf pH 10 gestellt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der pH wird laufend kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Das Ende der Reaktion zeigt sich dadurch an, dass der pH konstant bleibt. Man erhält einen Farbstoff, welcher in Form der freien Säure der Verbindung der Formel

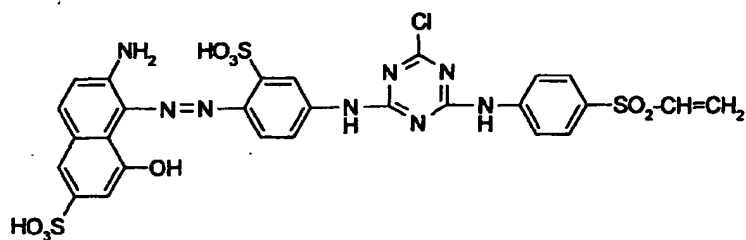


entspricht. Der Farbstoff der Formel (101) färbt Wolle, Seide und synthetisches Polyamidfasermaterial in roten Farbtönen.

Verfahrensbeispiel 1:

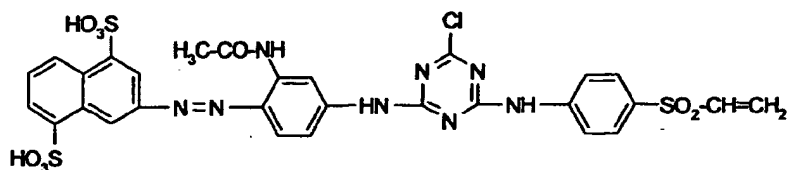
[0063] Ein Polyamid-6,6-Teppichgewebe wird kontinuierlich aus einem Färbebad gefärbt, welches auf 1000 Teile des Färbebads

0,28 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel



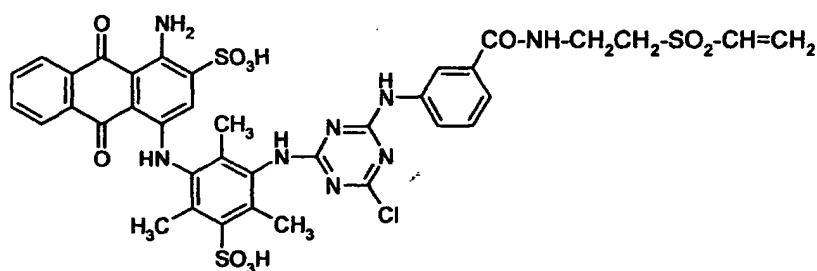
(101),

0,8 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel



(102) und

0,46 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel



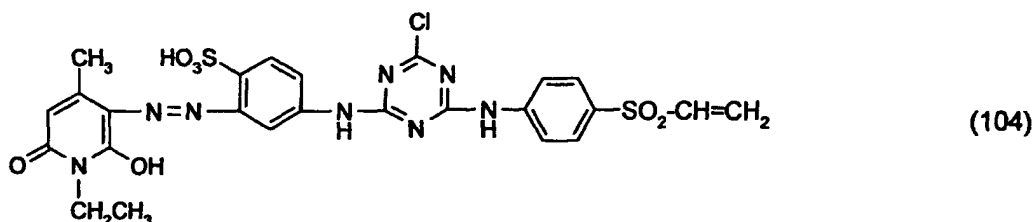
(103)

und weiterhin 1,0 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels, 3,0 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, 1,0 Teile eines nicht-ionischen Netzmittels und die erforderliche Menge Zitronensäure enthält, so dass der pH des Färbebads 5,5 beträgt. Das Teppichgewebe wird anschliessend für 5 Minuten bei 100°C im Wasserdampf fixiert, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Das Teppichgewebe zeichnet sich durch eine gleichmässige, dunkelbraune Färbung von guten Echtheiten aus.

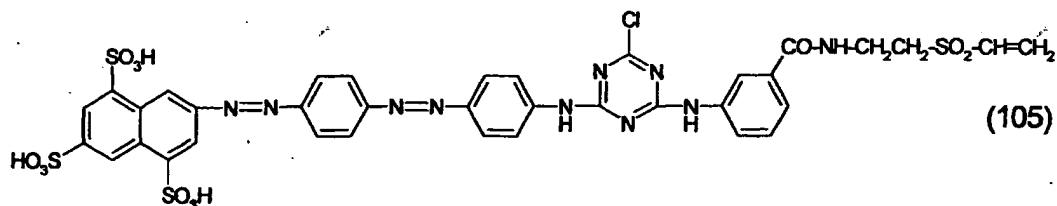
[0064] Verfahrensbeispiele 2 und 3: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 0,28 Teilen des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101), 0,8 Teilen des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (102) und 0,46 Teilen des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103) die in der folgenden Tabelle 1 in Spalte 2 angegebenen Reaktivfarbstoffe in den dort angegebenen Mengen, so werden ebenfalls braune Färbungen erhalten, die sich durch gute Egalitäten und gute Echtheiten auszeichnen.

Tabelle 1**Bsp. Farbstoffe**

- 2 0,45 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101),
 0,40 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103) und
 0,70 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel



- 3 0,45 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101),
 0,40 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103) und
 0,42 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel



[0065] Verfahrensbeispiel 3: 100 kg texturiertes Polyamid-6,6-Trikot werden in einem Färbeapparat mit 2000 l Flotte, welche 4 kg Essigsäure, 0,5 kg Netzmittel, 1 kg eines Egalisierungsmittels enthält während 10 min bei 40°C behandelt. Der pH der Flotte beträgt 3,4. Danach werden, vorgelöst in einer geringen Menge Wasser, 430 g des Farbstoffs der Formel (102), 300 g des Farbstoffs der Formel (101) und 330 g des Farbstoffs der Formel (103) zugegeben. Das zu färbende Material wird in der Färbeflotte 5 min bei 40°C behandelt und dann mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 98°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Die Färbung wird wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine egale Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

[0066] Verfahrensbeispiel 4: 70 kg eines Gewebes aus Polyamid-6,6-Microfaser werden in einem Färbeapparat mit 1500 l Flotte, welche 3 kg Ameisensäure, 0,4 kg Netzmittel, 0,7 kg eines Egalisierungsmittels enthält während 10 min bei 40°C behandelt. Der pH der Flotte beträgt 2,9. Danach werden, vorgelöst in einer geringen Menge Wasser, 700 g des Farbstoffs der Formel (102), 1300 g des Farbstoffs der Formel (101) und 430 g des Farbstoffs der Formel (103) zugegeben. Das zu färbende Material wird in der Färbeflotte 5 min bei 40°C behandelt und dann mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 110°C erwärmt und dort 60 min gefärbt. Nach dem Färben wird eine alkalische Nachbehandlung zur Verbesserung der Nassechtheiten angeschlossen. Dazu wird auf frischem Bad, das 2 g/l Soda enthält und einen pH von 9,2 aufweist, die Färbung 20 min bei 60°C behandelt. Dann wird wie üblich gespült und fertiggestellt. Man erhält

eine egale Färbung mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

[0067] Verfahrensbeispiel 5: Es wird wie in Verfahrensbeispiel 4 beschrieben verfahren, wobei die alkalische Nachbehandlung jedoch bei 70°C anstatt bei 60°C durchgeführt wird.

[0068] Verfahrensbeispiel 6: Es wird wie in Verfahrensbeispiel 4 beschrieben verfahren, wobei jedoch die alkalische Nachbehandlung in einem Bad durchgeführt wird, das 5 g/l Soda und 5g/l Hydrosulfit enthält. Die Färbung wird 20 min bei 70°C mit diesem Bad behandelt.

Verfahrensbeispiel 7 (Space dyeing):

[0069] Ein Teppich aus Polyamid-6-Garn wird zunächst mit einer Flotte geklotzt, die auf 1000 Teile der Flotte die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält:

0,01 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (102)
0,003 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101),
0,008 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103),
3,00 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
1,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei
der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5 eingestellt wird.

[0070] Anschliessend wird der gefärbte Teppich teilweise mit einer Druckpaste bedruckt, die auf 1000 Teile der Druckpaste die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält:

0,50 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101),
0,50 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103),
15,0 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
1,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei
der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5 eingestellt wird.

[0071] Der gefärbte und teilweise bedruckte Teppich wird dann mit gesättigtem Wasserdampf 5 Minuten bei 100°C behandelt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wird ein Teppich erhalten, welcher rot bedruckte Bereiche auf einem beigefarbenen Hintergrund aufweist, die sich durch eine gute Egalität mit guten Echtheitseigenschaften auszeichnen.

[0072] Verfahrensbeispiel 8 (Kontinuierliches Färben): Ein Teppich aus Polyamid-6,6-Garn wird mit einer Flotte kontinuierlich gefärbt, die auf 1000 Teile der Flotte die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält:

0,8 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (102)
0,28 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101),
0,46 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103),
1,00 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
1,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
3,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei

der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5,5 eingestellt wird. Das gefärbte Teppichgewebe wird anschliessend mit gesättigtem Wasserdampf 5 Minuten bei 100°C behandelt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Teppich zeichnet sich durch eine egale dunkelbraune Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften aus.

Verfahrensbeispiel 9 (Displacementdruck):

[0073] Ein Teppich aus Polyamid-6,6-Garn wird zunächst mit verschiedenen Druckpasten bedruckt, welche die nachfolgend angegebenen Komponenten zum Teil in variierenden Mengen x, y und z enthalten:

x Teile Tectilon® Gelb 3R (Ciba Specialty Chemicals),
y Teile Tectilon® Rot 2B (Ciba Specialty Chemicals),
z Teile Tectilon® Blau 4R-01 (Ciba Specialty Chemicals),
x steht z.B. für 1,05, y für 0,34 und z für 1,01,

15,0 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
10,0 Teile Lyoprint® MP
2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
1,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei

der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 4 eingestellt wird.

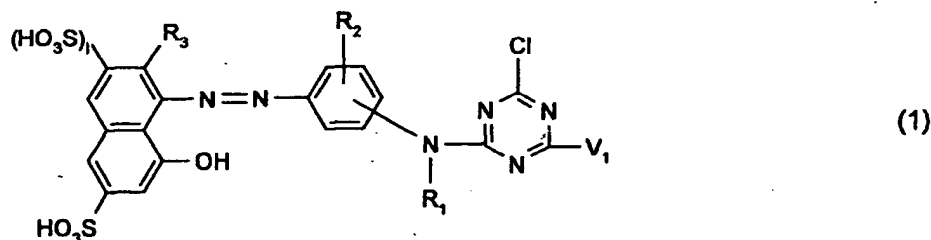
[0074] Anschliessend wird der bedruckte Teppich mit einer Flotte gefärbt, die auf 1000 Teile der Flotte die nachfolgend angegebenen Komponenten enthält (Die Flottenaufnahme beträgt 350%): 1,26 Teile des gelbfärbenden Farbstoffs der Formel (102)

0,62 Teile des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (101),
1,90 Teile des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (103),
1,00 Teile eines handelsüblichen Verdickungsmittels,
2,00 Teile eines handelsüblichen, nicht-ionischen Netzmittels,
2,00 Teile eines handelsüblichen Frostschutzmittels, wobei
der pH mit der erforderlichen Menge Zitronensäure auf 5,5 eingestellt wird.

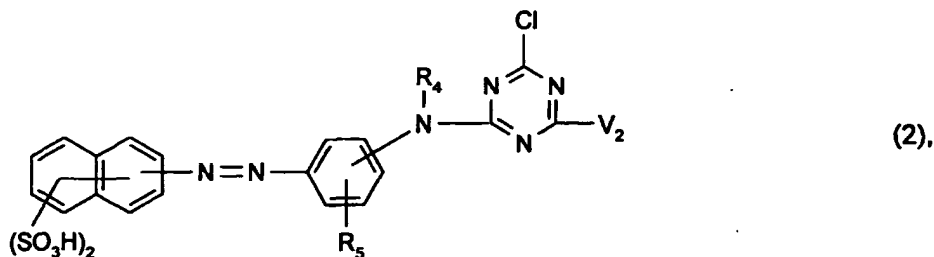
Der Teppich wird dann mit gesättigtem Wasserdampf 5 Minuten bei 100°C behandelt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wird ein Teppich erhalten, welcher bunte Bereiche auf einem dunkel-violetten Hintergrund aufweist, die sich durch eine gute Egalität mit guten Echtheitseigenschaften auszeichnen.

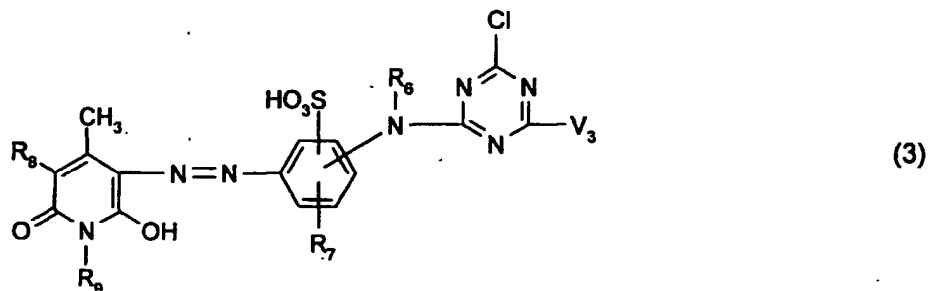
Patentansprüche

1. Verfahren zum Trichromie-Färben oder Bedrucken von synthetischem Polyamidfasermaterial, worin man mindestens einen rotfärbenden Reaktivfarbstoff der Formel

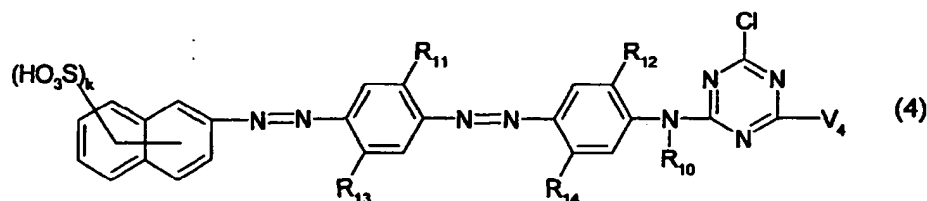


zusammen mit mindestens einem der gelb- oder orangefärbenden Reaktivfarbstoffe der Formeln

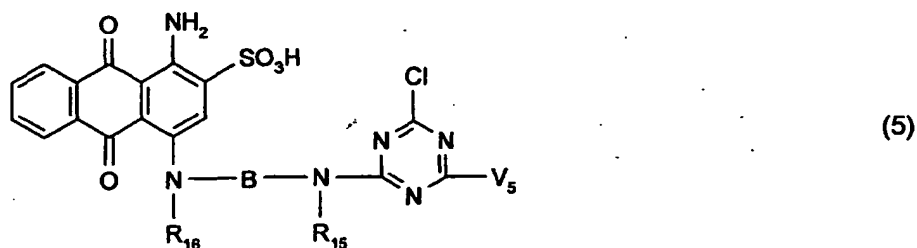




und



und mindestens einem blaufärbenden Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin

$R_1, R_4, R_6, R_{10}, R_{15}$ und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,

R_2, R_5, R_7, R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoyl-amino, Ureido, Sulfamoyl, Halogen, Sulfo oder Carboxy sind,

R_3 Amino oder N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino ist,

R_8 für Wasserstoff, Sulfomethyl, Carbamoyl oder Cyano steht,

R_9 C_1 - C_4 -Alkyl ist,

R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Sulfo oder Carboxy sind,

B ein C_2 - C_6 -Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy oder Sulfato substituiert ist, oder

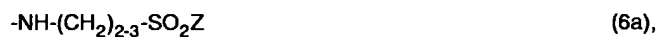
ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Cyclohexylenrest oder Methylen-cyclohexylenrest, oder

ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylen oder Methylen-phenylen-methylenrest ist,

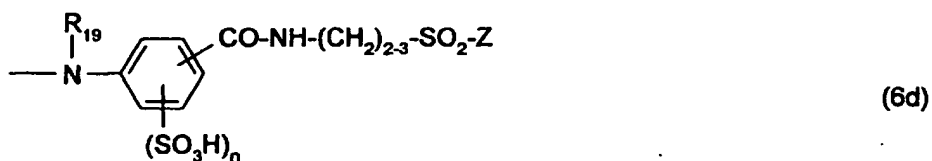
l die Zahl 0 oder 1 bedeutet,

k die Zahl 1, 2 oder 3 ist, und

V_1 für einen Rest der Formel



oder



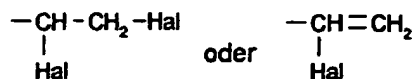
steht, worin

R_{17} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,
 R_{18} C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo ist,
 Z der Rest $-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ und Y eine Abgangsgruppe bedeutet,
 m die Zahl 0, 1 oder 2, ist,
 n für die Zahl 0 oder 1 steht, und
 V_2 , V_3 , V_4 und V_5 unabhängig voneinander für einen Rest der oben angegebenen Formel (6a), (6b), (6c) oder (6d) oder für einen Rest der Formel



stehen, worin

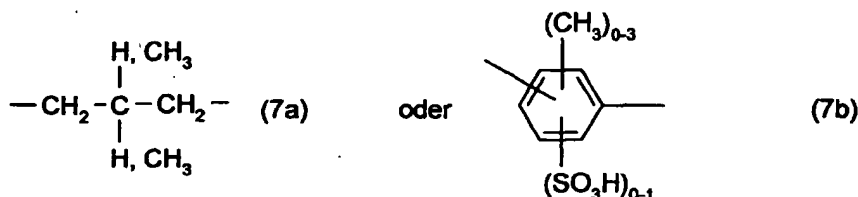
R_{20} Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, und
 X der Rest



und Hal Brom oder Chlor ist,

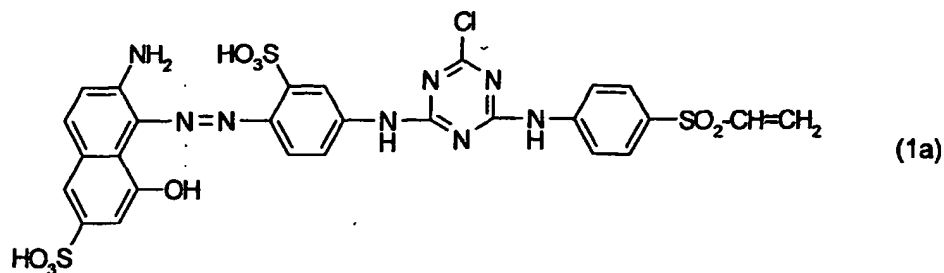
mit der Massgabe, dass
der Farbstoff der Formel (1) zwei Sulfogruppen enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R_1 , R_4 , R_6 , R_{10} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} und R_{20} Wasserstoff bedeuten.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** R_2 , R_5 , R_7 , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfo oder Carboxy sind und R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo bedeuten.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** R_8 für Wasserstoff, Sulfomethyl oder Carbamoyl, insbesondere für Wasserstoff, steht.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** B ein C_2 - C_6 -Alkylenrest, ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierter Methylen-cyclohexylenrest oder ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituierter Phenylen oder Methylen-phenylen-methylenrest ist.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** B ein Rest der Formel



ist.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** l für die Zahl 0 steht.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** V_1 , V_2 , V_3 , V_4 und V_5 unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (6c) oder (6d) stehen, worin R_{17} , R_{18} , R_{19} , Z, m und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** m für die Zahl 0 steht.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** n für die Zahl 0 steht.
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** R_1 Wasserstoff, R_2 Sulfo, R_3 Amino, l die Zahl 0 und V_1 einen Rest der Formel (6c) bedeuten, worin R_{17} Wasserstoff, Z Vinyl und m die Zahl 0 sind.
12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktivfarbstoff der Formel (1) ein Reaktivfarbstoff

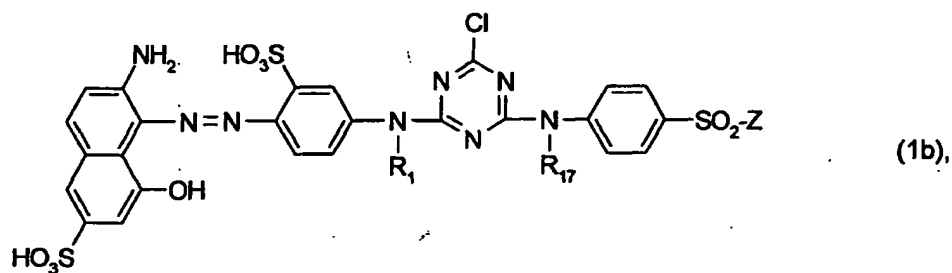


15 ist.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Nachbehandlung bei einem pH-Wert von 7 bis 12 und einer Temperatur von 30 bis 100°C durchgeführt wird.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Nachbehandlungsbad ein Reduktionsmittel, insbesondere Hydrosulfit, zugesetzt wird.

15. Reaktivfarbstoff der Formel



worin

R₁ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten, und Z der Rest -CH=CH₂ oder -CH₂-CH₂-Y und Y eine Abgangsgruppe ist.

16. Verwendung eines Reaktivfarbstoffes der Formel (1b) gemäss Anspruch 15 zum Färben oder Bedrucken von natürlichem oder synthetischem Polyamidfasermaterial.

17. Verwendung eines Reaktivfarbstoffes der Formel (1b) gemäss Anspruch 15 zum Färben oder Bedrucken von synthetischem Polyamidfasermaterial.

Untitled

ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 138:91393 CA
TI Trichromic dyeing or printing of synthetic polyamide materials
and
reactive azo dyes therefor
IN Schmiedl, Juergen; Koch, Klaus; Mundle, Wolfgang; Gruener, Franz
PA Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Switz.
SO Eur. Pat. Appl., 19 pp.
CODEN: EPXXDW

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.
------------	------	------	-----------------

DATE

PI EP 1275700
20020704

A2

20030115

EP 2002-405560

11/15/2003

EP 1275700

A3

20030716

R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE,
MC, PT,

IE, SI, LT, LV, FI, RO, MK, CY, AL, TR, BG, CZ, EE, SK

US 2003097721

A1

20030529

US 2002-192092

20020710

CN 1399032

A

20030226

CN 2002-140954

20020711

BR 2002002677

A

20030506

BR 2002-2677

20020711

JP 2003096677

A2

20030403

JP 2002-203845

20020712

US 2004211013

A1

20041028

US 2004-847096

20040517

US 6930179

B2

20050816

PRAI CH 2001-1279

A

20010712

CH 2001-1987

A

20011030

US 2002-192092

A3

20020710

OS MARPAT 138:91393